

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047069

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/632
B01D 39/20

(21)Application number : 2000-232520

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 31.07.2000

(72)Inventor : NOGUCHI YASUSHI
MAKINO KYOKO

(54) METHOD OF MANUFACTURING HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a high quality honeycomb structure which is carried out fast at a low cost and causes no crack.

SOLUTION: Water is added to a mixed raw material consisting of the raw material powder and a binder and kneaded to form a plastic mixture. The mixture is formed into a green formed body with a honeycomb-shape, dried in a process including hot air drying, then fired. A main component of the binder is hydroxypropyl methyl cellulose.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.02.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2006-04803

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.03.2006

[Date of extinction of right]

21

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the honeycomb structure object which adds and kneads water in the mixed raw material which mixed the binder to raw material fine particles, considers as plasticity mixture, is the manufacture approach of a honeycomb structure object of calcinating the desiccation Plastic solid acquired after desiccation according to a process including hot air drying in the generation form which fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb, and is characterized by for said binder to use the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component.

[Claim 2] The manufacture approach of a honeycomb structure object according to claim 1 that said hydroxypropyl methylcellulose makes the rate of water-repelling shown in the following type (1) 40% or more.

[Equation 1]

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

[Claim 3] said binder -- further -- methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 1 or 2 which comes to contain at least one sort chosen from the becoming group.

[Claim 4] The manufacture approach of a honeycomb structure object given in any 1 term of claims 1-3 with which said mixed raw material mixes said raw material fine particles 68 to 98% of the weight, and comes to mix said binder 2 - 15 % of the weight, and other additives zero to 30% of the weight.

[Claim 5] desiccation of said generation form -- hot air drying -- said generation form -- the manufacture approach of a honeycomb structure object given in any 1 term of claims 1-4 including the process which removes 35% or more of moisture in the living body.

[Claim 6] The manufacture approach of a honeycomb structure object according to claim 5 that desiccation of said generation form includes the process which removes the moisture in said raw Plastic solid from microwave desiccation and/or dielectric drying further.

[Claim 7] The manufacture approach of a honeycomb structure object that water is added and kneaded in the mixed raw material which mixed the binder to raw material fine particles, and it considers as plasticity mixture, and it is the manufacture approach of a honeycomb structure object of calcinating the desiccation Plastic solid acquired after drying the generation form which fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb, and said raw material fine particles are characterized by for said binder to use the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component, including SiC 50% or more.

[Claim 8] The manufacture approach of a honeycomb structure object according to claim 7 that said hydroxypropyl methylcellulose makes the rate of water-repelling shown in the following type (1) 40% or more.

[Equation 2]

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

[Claim 9] said binder -- further -- methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the honeycomb structure object according

to claim 7 or 8 which comes to contain at least one sort chosen from the becoming group.

[Claim 10] The manufacture approach of a honeycomb structure object given in any 1 term of claims 7-9 with which said mixed raw material mixes said raw material fine particles 68 to 98% of the weight, and comes to mix said binder 2 - 15 % of the weight, and other additives zero to 30% of the weight.

[Claim 11] desiccation of said generation form -- hot air drying -- said generation form -- the manufacture approach of a honeycomb structure object given in any 1 term of claims 7-10 including the process which removes 35% or more of moisture in the living body.

[Claim 12] The manufacture approach of a honeycomb structure object according to claim 11 that desiccation of said generation form includes the process which removes the moisture in said raw Plastic solid from microwave desiccation and/or dielectric drying further.

[Claim 13] The manufacture approach of the honeycomb structure object characterized by to add and knead water in the mixed raw material which mixed the binder to raw material fine particles, and to consider as plasticity mixture, and to be the manufacture approach of a honeycomb structure object of calcinating the desiccation Plastic solid acquired after drying the generation form which fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb, and for said raw material fine particles to contain SiC and a metal 90% or more in total, and for said binder to use the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component.

[Claim 14] The manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 13 which comes to contain at least one sort chosen from the group which said metal becomes from copper, aluminum, iron, nickel, and silicon.

[Claim 15] The manufacture approach of a honeycomb structure object according to claim 13 or 14 that said hydroxypropyl methylcellulose makes the rate of water-repelling shown in the following type (1) 40% or more.

[Equation 3]

離水率 = (離水前のゲル重量 - 離水後のゲル重量) / (離水前のゲル重量) × 100・・・(1)

[Claim 16] said binder -- further -- methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol -- since -- the manufacture approach of the honeycomb structure object according to claim 13 to 15 which comes to contain at least one sort chosen from the becoming group.

[Claim 17] The manufacture approach of a honeycomb structure object given in any 1 term of claims 13-16 with which said mixed raw material mixes said raw material fine particles 68 to 98% of the weight, and comes to mix said binder 2 - 15 % of the weight, and other additives zero to 30% of the weight.

[Claim 18] desiccation of said generation form -- hot air drying -- said generation form -- the manufacture approach of a honeycomb structure object given in any 1 term of claims 13-17 including the process which removes 35% or more of moisture in the living body.

[Claim 19] The manufacture approach of a honeycomb structure object according to claim 18 that desiccation of said generation form includes the process which removes the moisture in said raw Plastic solid from microwave desiccation and/or dielectric drying further.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a honeycomb structure object. Furthermore, it is related with quick and the manufacture approach of a honeycomb structure object that the honeycomb structure object of the high quality which is low cost and does not have a crack can be manufactured, in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] A honeycomb structure object has the structure where two or more through tubes were formed in the shape of a blow hole of a bee by the thin septum, and the thing using ceramic ingredients, such as silicon carbide (SiC), is used considering the particle carbon in the gas discharged from a diesel power plant etc. as uptake and an exhaust gas purge to remove.

[0003] Conventionally, it specified-quantity-added in the mixed raw material which mixed the binder which uses methyl cellulose as a principal component as the manufacture approach of a honeycomb structure object at a ceramic ingredient, the medium was kneaded in it, it considered as plasticity mixture, and the method of calcinating the desiccation Plastic solid which can acquire the generation form which fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb after hot air drying was performed.

[0004] However, by this manufacture approach, the rate which removes the medium component in a raw Plastic solid was slow, since a rate of drying was remarkably different a front face and inside a generation form, the distortion by difference of drying shrinkage arose a front face and inside the generation form, and there was a problem that a crack will occur in a desiccation Plastic solid.

[0005] On the other hand, a generation form is made into the desiccation process which combined hot air drying, microwave desiccation, or dielectric drying, and the approach microwave desiccation or dielectric drying removes most media in a raw Plastic solid is proposed. About the honeycomb structure object which used non-[electric] conductivity ceramic ingredients, such as cordierite, about the whole honeycomb structure object, since it can dry to homogeneity, this approach is quick and the thing which can control the crack initiation by desiccation to altitude.

[0006] However, in this manufacture approach, in using electrical conductivity ceramic ingredients, such as silicon carbide (SiC), microwave etc. is absorbed on the front face of a generation form, and drying becomes inadequate in the interior which microwave etc. does not attain. For this reason, when the ratio which removes the medium in a raw Plastic solid by microwave desiccation etc. was high, the distortion by difference of drying shrinkage might arise a front face and inside the generation form (when exceeding 65%), and the crack might occur in the desiccation Plastic solid after desiccation, and it might generate heat remarkably on the front face of a generation form, and the binder might burn.

[0007] on the other hand, microwave desiccation etc. -- a generation form -- if the ratio which removes a medium in the living body is made low (in 65% or less of the case) -- a generation form -- since the rate which removes a medium component in the living body is slow and a difference of a rate of drying arises a front face and inside a generation form, the distortion by difference of drying shrinkage might

arise a front face and inside the generation form too, and the crack might occur in the desiccation Plastic solid

[0008] On the other hand, the manufacture approach of the honeycomb structure object which it cannot be based on the class of ceramic ingredient, but can dry the front face and the interior of a generation form to homogeneity is indicated by drying a generation form with the vacuum drying or freeze drying by predetermined conditions (the patent No. 2612878 official report, the patent No. 3015402 official report).

[0009] However, by these manufacture approaches, while quick manufacture was difficult since desiccation of long duration and control of precise desiccation conditions were extremely needed in order to perform uniform desiccation, there was a problem that a manufacturing cost became high.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at quick and offering the manufacture approach of a honeycomb structure object that a honeycomb structure object can be manufactured by low cost, without having been made in view of the above-mentioned problem, and producing a crack.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in order to solve an above-mentioned technical problem, by mixing the binder which uses the hydroxypropyl methylcellulose (especially hydroxypropyl methylcellulose of 40% or more of rate of water-repelling) as a principal component to raw material fine particles, this invention person did the knowledge of the ability to dry a quick and uniform generation form, without being based on the class of raw material fine particles, and completed this invention.

[0012] According to this invention, in namely, the mixed raw material which mixed the binder to raw material fine particles The generation form which added and kneaded water, considered as plasticity mixture, and fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb It is the manufacture approach of a honeycomb structure object of calcinating the desiccation Plastic solid acquired after desiccation according to a process including hot air drying. The manufacture approach of a honeycomb structure object that a binder is characterized by using the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component is offered (it may be hereafter called "the first manufacture approach").

[0013] In the first manufacture approach, it is desirable that the hydroxypropyl methylcellulose which is the principal component of a binder makes the rate of water-repelling shown in the following type (1) 40% or more.

[0014]

[Equation 4]

離水率 = (離水前のゲル重量 - 離水後のゲル重量) / (離水前のゲル重量) × 100 . . (1)

[0015] Moreover, a binder may come to contain at least one sort further chosen from the group which consists of methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol.

[0016] Moreover, in the first manufacture approach, the thing with which a mixed raw material mixes raw material powder 68 to 98% of the weight, and comes to mix a binder an additive zero to 30% of the weight two to 15% of the weight is desirable.

[0017] moreover, the first manufacture approach -- setting -- a desiccation process -- a generation form -- it is desirable to include the process by hot air drying which removes 35% or more of a medium in the living body, and it is more desirable to include the process by microwave desiccation and/or dielectric drying further.

[0018] According to this invention, in moreover, the mixed raw material which mixed the binder to raw material fine particles After drying the generation form which added and kneaded water, considered as plasticity mixture, and fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb, It is the manufacture approach of a honeycomb structure object of calcinating the desiccation Plastic solid acquired. The manufacture approach of a honeycomb structure object that raw material fine particles are characterized by a binder using the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component, including SiC 50% or more is offered (it may be hereafter called "the second manufacture approach").

[0019] In the second manufacture approach, it is desirable that the hydroxypropyl methylcellulose which is the principal component of a binder makes the rate of water-repelling shown in the following type (1) 40% or more.

[0020]

[Equation 5]

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

[0021] Moreover, a binder may come to contain at least one sort further chosen from the group which consists of methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol.

[0022] Moreover, in the second manufacture approach, the thing with which a mixed raw material mixes raw material powder 68 to 98% of the weight, and comes to mix a binder an additive zero to 30% of the weight two to 15% of the weight is desirable.

[0023] moreover, the second manufacture approach -- setting -- desiccation of a generation form -- a generation form -- it is desirable to include the process by hot air drying which removes 35% or more of a medium in the living body, and it is more desirable to include the process by microwave desiccation and/or dielectric drying further.

[0024] According to this invention, in moreover, the mixed raw material which mixed the binder to raw material fine particles After drying the generation form which added and kneaded water, considered as plasticity mixture, and fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb, It is the manufacture approach of a honeycomb structure object of calcinating the desiccation Plastic solid acquired. The manufacture approach of the honeycomb structure object characterized by for raw material fine particles containing SiC and a metal 90% or more in total, and a binder using the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component is offered (it may be hereafter called "the third manufacture approach").

[0025] In the third manufacture approach, it is desirable that the hydroxypropyl methylcellulose which is the principal component of a binder makes the rate of water-repelling shown in the following type (1) 40% or more.

[0026]

[Equation 6]

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

[0027] Moreover, a binder may come to contain at least one sort further chosen from the group which consists of methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol.

[0028] Moreover, in the third manufacture approach, the thing with which a mixed raw material mixes raw material powder 68 to 98% of the weight, and comes to mix a binder an additive zero to 30% of the weight two to 15% of the weight is desirable.

[0029] moreover, the third manufacture approach -- setting -- desiccation of a generation form -- a generation form -- it is desirable to include the process by hot air drying which removes 35% or more of a medium in the living body, and it is more desirable to include the process by microwave desiccation and/or dielectric drying further.

[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely.

[0031] 1. In the first manufacture approach of the first manufacture approach this invention, first, mix the binder which uses the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component to raw material fine particles, and prepare a mixed raw material to them.

[0032] The raw material fine particles used by the first manufacture approach contain what mixed the metal etc. in these besides ceramic ingredients, such as an inorganic oxide, inorganic carbide, an inorganic nitride, an inorganic boride, and a semi-conductor.

[0033] The thing which comes to contain at least one sort chosen from the group which consists of a silicon, titanium, zirconium, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, silicon

nitride, boron nitride, alumimium nitride, aluminum oxide, zirconium dioxide, mullite, and cordierite-ized raw material, aluminum titanate, sialon, a kaolin, and talc as a ceramic ingredient made to contain in raw material fine particles, for example can be mentioned. these ceramic ingredient -- various crystalline substances (for example, alpha crystalline substance, beta crystalline substance) and amorphous either -- so-called -- ***** -- two or more sorts of crystal systems may be mixed.

[0034] The thing containing at least one sort chosen from the group which consists of copper, aluminum, iron, nickel, and silicon as a metal made to contain in raw material fine particles can be mentioned, and these metals are one-sort independent, or they can be combined two or more sorts and can be used. Moreover, it is desirable to make it contain five to 80% of the weight in raw material fine particles, as for these metals, it is more desirable to make it contain ten to 60% of the weight, and it is desirable especially to make it contain 20 to 40% of the weight.

[0035] The binder used by this invention uses the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component. By this, especially when quick and uniform desiccation can be performed in hot air drying and electrical conductivity uses low cordierite for raw material fine particles, quick and uniform desiccation can be performed in the desiccation process later mentioned even if it is the case where raw material fine particles, such as SiC with high electrical conductivity, are used, of course, and the honeycomb structure object of high quality without a crack can be manufactured.

[0036] Although a binder consists of the thing and hydroxypropyl methylcellulose which consist only of hydroxypropyl methylcellulose, and other constituents and any are sufficient as it, the thing which comes to contain the hydroxypropyl methylcellulose 70% of the weight or more is desirable, its thing which it comes to contain 80% of the weight or more is more desirable, and especially its thing that it comes to contain 90% of the weight or more is desirable. Since it becomes difficult to perform quick and uniform desiccation in the case of hot air drying later mentioned as it is less than 70 % of the weight, a crack may be produced on the honeycomb structure object acquired.

[0037] Moreover, as for the hydroxypropyl methylcellulose which is the principal component of a binder, it is desirable that the rate of water-repelling is 40% or more. When the rate of water-repelling is less than 40%, the quick desiccation by hot air drying mentioned later may become difficult, distortion by the difference of drying shrinkage with the interior of a generation form and the exterior may occur in the case of desiccation, and a crack may be produced on the honeycomb structure object acquired.

[0038] Here, the rate of water-repelling is the index of the ease of drying of a cellulosic, and it measures by the approach shown below.

[0039] First, the water solution which contains 1 % of the weight (2 % of the weight of total amounts) of cellulotics to evaluate 1 % of the weight of methyl cellulose was prepared, and 50g of 90 degrees C of this cellulosic water solution was heated in the well-closed container for 1 hour. Under the present circumstances, the weight of the gel of the cellulosic gelled with heating was measured, and it considered as the gel weight before water-repelling. Subsequently, the gel of a cellulosic was gently put on the screen oversize in another hermetic container with which the network is arranged in the interior, again, it heated for 1 hour and 90 degrees C of moisture were separated from gel. The weight of the gel of the cellulosic which the moisture of the specified quantity separated with heating was measured, and it considered as the gel weight after water-repelling. It asked for the rate of water-repelling from the formula (1) shown in the following from the weight before and behind obtained water-repelling at the end.

[0040]

[Equation 7]

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdot \cdot (1)$$

[0041] The hydroxypropyl methylcellulose of 40% or more of rates of water-repelling can prepare for example, whenever [methoxyl permutation] 29 to 30% of the weight by *****ing whenever [hydroxypropyl permutation] to 9 - 12% of the weight.

[0042] The thing containing at least one sort chosen from the group which consists of methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, and polyvinyl alcohol as a constituent of others

which a binder is made to contain, for example etc. can be mentioned. the constituent of these others is independent one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0043] The mixed raw material used for this invention can mix other additives if needed. The ostomy material which forms the dispersant for promoting the distribution to a crystal growth assistant and the medium mentioned later and pore as other additives, for example can be mentioned. As a crystal growth assistant, a magnesia, a silica, yttria, ferrous oxide, etc. can be mentioned, as a dispersant, ethylene glycol, a dextrin, fatty-acid soap, polyalcohol, etc. can be mentioned, and graphite, wheat flour, starch, phenol resin, polyethylene terephthalate, etc. can be mentioned as an ostomy agent, for example.

[0044] Especially the thing with which the thing with which the thing with which the mixing raw material used for this invention mixes 68 - 98 % of the weight for raw material powder, and comes to mix a binder 2 - 15 % of the weight and an additive zero to 30% of the weight is desirable, and mix 70 - 95 % of the weight for raw material powder, and it comes to mix a binder 3 - 10 % of the weight and an additive zero to 25% of the weight is more desirable, and mix 75 - 90 % of the weight for raw material powder, and it comes to mix a binder 3 - 8 % of the weight and an additive zero to 20% of the weight is desirable. It may be unable to fabricate, if it may not fully sinter if the content of raw material fine particles is less than 68%, and it exceeds 98%. Moreover, when it may be unable to fabricate if the content of a binder is less than 2%, and it exceeds 15%, a crack may enter by baking. Moreover, when the content of an additive exceeds 30%, a crack may enter by baking.

[0045] By the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention, subsequently, predetermined water is added and kneaded in the mixed raw material mentioned above, and it considers as plasticity mixture.

[0046] The water to add has desirable 10 - 40 weight section to the mixed raw material 100 weight section, its 15 - 35 weight section is more desirable, and especially its 15 - 30 weight section is desirable. Since the plasticity of a raw material constituent becomes being under 10 weight sections inadequate, if shaping becomes difficult and exceeds 40 weight sections, a raw material constituent will come to have a fluidity and shaping will become difficult too.

[0047] By the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention, subsequently, the above-mentioned plasticity mixture is fabricated and is made into a honeycomb-like generation form.

[0048] Although there is especially no limit about the shaping approach, it is the point of mass-production nature and extrusion molding is desirable. It is a vacuum kneading machine, and after fabricating in the shape of a cylinder, specifically, it can mention fabricating with a ram type extrusion-molding machine in the shape of a honeycomb etc.

[0049] Subsequently by the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention, a generation form is dried according to a process including hot air drying, and the process which includes preferably hot air drying which removes 35% or more of the medium in a raw Plastic solid. in this invention, since the binder which uses the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component is used, even if it is the case of a process (especially -- a generation form -- a process including hot air drying which removes 35% or more of a medium in the living body) including hot air drying, quick and uniform desiccation can be performed and the quick and honeycomb structure object which does not have a crack at low cost can be manufactured.

[0050] A desiccation process may include at least one sort of processes chosen from the group which consists of for example, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, and freeze drying in addition to this. It is desirable that microwave desiccation and/or dielectric drying are included from the point of performing quicker desiccation especially.

[0051] Finally the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention calcinates the desiccation Plastic solid acquired at the above-mentioned desiccation process. There is especially no limit about the baking approach, and it can carry out by the usual approach.

[0052] 2. In the second manufacture approach of the second manufacture approach this invention, first, mix the binder which uses the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component to the raw material fine particles which contain silicon carbide (SiC) 50% of the weight or more, and prepare a

mixed raw material to them. Thereby, while a mechanical strength is very high, even if it is the case where electrical conductivity manufactures a honeycomb structure object using the raw material fine particles which contain silicon carbide (SiC) with microwave desiccation and dielectric drying it is high and difficult 50% of the weight or more, the generation form mentioned later can be dried to quick and homogeneity.

[0053] The raw material fine particles used by the second manufacture approach can include the ceramic ingredient which comes to contain at least one sort chosen from the group which consists of a silicon [besides silicon carbide (SiC)], titanium, zirconium, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, silicon nitride, boron nitride, aluminum nitride, aluminum oxide, zirconium dioxide, mullite, and cordierite-ized raw material, aluminum titanate, sialon, a kaolin, and talc. moreover, these ceramic ingredient -- various crystalline substances (for example, alpha crystalline substance, beta crystalline substance) and amorphous either -- so-called -- ***** -- two or more sorts of crystal systems may be mixed.

[0054] Although it is the same with having explained by the first manufacture approach, since raw material fine particles with high electrical conductivity are used for the binder used for the second manufacture approach, it is desirable that the rate of water-repelling uses 40% or more of hydroxypropyl methylcellulose as a principal component.

[0055] By the second manufacture approach of this invention, subsequently water is added and kneaded in the mixed raw material mentioned above, and it considers as plasticity mixture, and considers as the generation form which fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb. The preparation approach of these plasticity mixture and the shaping approach are the same as the first manufacture approach.

[0056] Subsequently by the second manufacture approach of this invention, a generation form is dried.

[0057] Desiccation of a generation form can be performed including at least one sort of processes chosen from the group which consists of hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, and freeze drying. inside -- a generation form -- a process including hot air drying which removes 35% or more of a medium in the living body is desirable, and it is more desirable that microwave desiccation and/or dielectric drying are further included from the point of performing quicker desiccation.

[0058] Finally by the second manufacture approach of this invention, the desiccation Plastic solid acquired at the above-mentioned desiccation process is calcinated. About the baking approach, it is the same as that of the first manufacture approach.

[0059] 3. In the third manufacture approach of the third manufacture approach this invention, first, mix the binder which uses the hydroxypropyl methylcellulose as a principal component to the raw material fine particles in which raw material fine particles contain SiC and a metal 90% or more in total, and prepare a mixed raw material to them. Even if it is the case where electrical conductivity manufactures a honeycomb structure object by this using the raw material fine particles which contain SiC and a metal with microwave desiccation and dielectric drying it is high and difficult 90% or more in total especially, various desiccation, such as hot air drying mentioned later, microwave desiccation, and dielectric drying, can be carried out to quick and homogeneity.

[0060] The thing containing at least one sort chosen from the group which consists of copper, aluminum, iron, nickel, and silicon as a metal made to contain in raw material fine particles can be mentioned, and these metals are one-sort independent, or they can be combined two or more sorts and can be used. Moreover, it is desirable to make it contain five to 80% of the weight in raw material fine particles, as for these metals, it is more desirable to make it contain ten to 60% of the weight, and it is desirable especially to make it contain 20 to 40% of the weight.

[0061] In the raw material fine particles used by the third manufacture approach, the ceramic ingredient which comes to contain at least one sort chosen from the group which consists of a titanium [besides SiC and a metal (for example, silicon)], zirconium, silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, silicon nitride, boron nitride, aluminum nitride, aluminum oxide, zirconium dioxide, mullite, and cordierite-ized raw material, aluminum titanate, sialon, a kaolin, talc, etc. can be

included. these ceramic ingredient -- various crystalline substances (for example, alpha crystalline substance, beta crystalline substance) and amorphous either -- so-called -- ***** -- two or more sorts of crystal systems may be mixed.

[0062] Although it is the same with having explained by the first manufacture approach, in order that electrical conductivity may use especially high raw material fine particles, as for the binder used for the third manufacture approach, it is desirable that the rate of water-repelling uses 40% or more of hydroxypropyl methylcellulose as a principal component.

[0063] By the second manufacture approach of this invention, subsequently water is added and kneaded in the mixed raw material mentioned above, and it considers as plasticity mixture, and considers as the generation form which fabricated this plasticity mixture in the shape of a honeycomb. The preparation approach of these plasticity mixture and the shaping approach are the same as the first manufacture approach.

[0064] Subsequently by the second manufacture approach of this invention, a generation form is dried.

[0065] Desiccation of a generation form can be performed including at least one sort of processes chosen from the group which consists of hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, and freeze drying. inside -- a generation form -- a process including hot air drying which removes 35% or more of a medium in the living body is desirable, and it is more desirable that microwave desiccation and/or dielectric drying are further included from the point of performing quicker desiccation.

[0066] Finally by the third manufacture approach of this invention, the desiccation Plastic solid acquired at the above-mentioned desiccation process is calcinated. About the baking approach, it is the same as that of the first manufacture approach.

[0067]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited at all by these examples.

[0068] (Example 1) After kneading 300kg (SiC) of silicon carbide, binder 25kg which consists of hydroxypropyl methylcellulose of 37% of rates of water-repelling, the mixed raw material which consists of 1.2kg (lauric-acid potassium) of surfactants, and 85kg of water by the kneader for 50 minutes and fabricating it with a vacuum kneading machine in the shape of a cylinder as a ceramic raw material, it fabricated with the ram type extrusion-molding machine in the shape of [of the diameter of 150mm, the slit width of 0.3mm, and cel consistency 47 cel / cm²] a honeycomb. After cutting the acquired generation form by die length of 200mm, it dried with the 1.6kW microwave dryer for 15 minutes. Then, with hot air drying equipment, it dried for 2 hours, about 120 degrees C of moisture in a raw Plastic solid were removed completely, and the desiccation Plastic solid was acquired.

[0069] (Examples 2-18 and examples 1-6 of a comparison) In the example 1, the desiccation Plastic solid was acquired like the example 1 except having used the raw material shown in Tables 1 and 2, and the binder, and having performed microwave desiccation in the list by the time amount shown in Table 2.

[0070]

[Table 1]

バインダー種	バインダー組成物	2%水溶液の20℃における粘度(mPa・s)	メキシル基(wt%)	ヒドロキシプロピルメキシル基(wt%)	離水率(%)
A	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	28000	28.1	5.7	37
B	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	4000	29.0	9.3	42
C	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	28000	28.5	9.4	46
D	メチルセルロース	8000	28.4	—	25
E	ヒドロキシエチルセルロース	5000	—	—	ゲルにならず 測定不能
F	カルボキシルメチルセルロース	700	—	—	ゲルにならず 測定不能

[0071]

[Table 2]

	原料粉体	使用バインダー種	マイクロ波乾燥時間(分)	マイクロ波乾燥率(%)	熱風乾燥率(%)	乾燥クラック
実施例1	SiC	A	15	55	45	無し
実施例2	SiC	B	14	50	50	無し
実施例3	SiC	C	18	58	42	無し
実施例4	SiC:70wt%+Si3N4:30wt%	B	12	45	55	無し
実施例5	SiC:50wt%+ガラス:50wt%	A	16	65	35	無し
実施例6	SiC:70wt%+AlN:30wt%	B	14	51	49	無し
実施例7	SiC:70wt%+TiC:30wt%	C	13	48	52	無し
実施例8	SiC:70wt%+ZrC:30wt%	C	14	46	54	無し
実施例9	SiC:70wt%+B4C:30wt%	B	16	59	41	無し
実施例10	SiC:80wt%+Si:20wt%	B	19	63	37	無し
実施例11	SiC:60wt%+Si:40wt%	C	19	55	45	無し
実施例12	SiC:40wt%+Si:60wt%	C	16	47	53	無し
実施例13	SiC:80wt%+Cu:20wt%	C	18	56	44	無し
実施例14	SiC:80wt%+Al:20wt%	C	17	57	43	無し
実施例15	SiC:80wt%+Fe:20wt%	C	17	52	48	無し
実施例16	SiC:80wt%+Ni:20wt%	C	17	51	49	無し
実施例17	コーディエライト化原料	C	12	53	47	無し
実施例18	アルミナ	C	10	41	59	無し
比較例1	SiC	D	15	56	44	有り
比較例2	SiC:80wt%+Si:20wt%	D	13	44	56	有り
比較例3	コーディエライト化原料	D	17	78	22	無し
比較例4	コーディエライト化原料	D	12	55	45	有り
比較例5	コーディエライト化原料	E	13	60	40	有り
比較例6	コーディエライト化原料	F	12	57	43	有り

コーディエライト化原料:カオリン:48wt%+タルク:39wt%+アルミナ:13wt%

[0072] (The evaluation approach and evaluation)

In Evaluation Approach (1) Microwave Dryness Factor, Rate Examples 1-18 of Hot Air Drying, and Examples 1-6 of Comparison 1. With Extrusion-Molding Machine When the generation form made into the shape of a honeycomb was cut by die length of 200mm, weight (W1) was measured, subsequently, when it dried with the microwave dryer, weight (W2) was measured, and weight (W3) was measured when it finally dried completely with hot air drying equipment. The microwave dryness factor and the rate of hot air drying were calculated by the following type (2) and (3) from each obtained weight (W1, W2, W3).

[0073]

[Equation 8]

Microwave dryness factor $= (W1 - W2) / (W1 - W3) \times 100 \dots (2)$

[0074]

[Equation 9]

Rate $= (W2 - W3) / (W1 - W3) \times \text{hot air drying } 100 \dots (3)$

[0075] (2) The existence of the crack of a desiccation Plastic solid was observed with the naked eye after the desiccation termination by the existence hot air drying equipment of crack initiation.

[0076] 2. In the examples 1-18 which used the hydroxypropyl methylcellulose for the evaluation binder, although the rate of hot air drying was all 35% or more, the crack was not generated in the desiccation student form after desiccation. Especially, metal powder was contained, and in the examples 10-16 using raw material fine particles with electrical conductivity higher than examples 1-9, since the binders B and C with which the rate of water-repelling consists of 40% or more of hydroxypropyl methylcellulose were used, although the rate of hot air drying was 35% or more, the desiccation object without a desiccation crack was able to be acquired. On the other hand, the cordierite-ized raw material was used for the ceramic raw material in the examples 1-6 of a comparison which did not use the hydroxypropyl methylcellulose for a binder, and the crack all occurred in the example of a comparison of others whose

rate of hot air drying is 35% or more although a crack did not occur in the example 2 of a comparison whose microwave dryness factor is 78%, and whose rate of hot air drying is 22%.

[0077]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the manufacture approach of the honeycomb structure object of this invention, quick and the manufacture approach of a honeycomb structure object that the honeycomb structure object of high quality without a crack can be manufactured by low cost can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47069

(P2002-47069A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト^{*} (参考)

C 0 4 B 35/632

B 0 1 D 39/20

D 4 D 0 1 9

B 0 1 D 39/20

C 0 4 B 35/00

1 0 8

4 G 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-232520 (P2000-232520)

(22) 出願日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 野口 康

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 牧野 恭子

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハニカム構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 迅速且つ低コストで、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を、熱風乾燥を含む工程により乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を、熱風乾燥を含む工程により乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、前記バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロー

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdots (1)$$

【請求項3】 前記バインダーが、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 前記混合原料が、前記原料粉体を68～98重量%、前記バインダーを2～15重量%、その他添加物を0～30重量%混合してなる請求項1～3のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 前記生成形体の乾燥が、熱風乾燥により前記生成形体中の水分の35%以上を除去する工程を含む請求項1～4のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 前記生成形体の乾燥が、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥より前記生成形体中の水分を除

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdots (1)$$

【請求項9】 前記バインダーが、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項7又は8に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 前記混合原料が、前記原料粉体を68～98重量%、前記バインダーを2～15重量%、その他添加物を0～30重量%混合してなる請求項7～9のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 前記生成形体の乾燥が、熱風乾燥により前記生成形体中の水分の35%以上を除去する工程を含む請求項7～10のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項12】 前記生成形体の乾燥が、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥より前記生成形体中の水分を除去する工程を含む請求項11に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】 原料粉体にバインダーを混合した混合

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdots (1)$$

【請求項16】 前記バインダーが、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなる請求項13～15に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項17】 前記混合原料が、前記原料粉体を68～98重量%、前記バインダーを2～15重量%、その

スを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)に示す離水率を40%以上としたものである請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。

【数1】

去する工程を含む請求項5に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項7】 原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、前記原料粉体がSiCを50%以上含み、且つ、前記バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)に示す離水率を40%以上としたものである請求項7に記載のハニカム構造体の製造方法。

【数2】

原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、前記原料粉体がSiCと金属を合計で90%以上含み、且つ、前記バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項14】 前記金属が、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでなる請求項13に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項15】 前記ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)に示す離水率を40%以上としたものである請求項13又は14に記載のハニカム構造体の製造方法。

【数3】

他添加物を0～30重量%混合してなる請求項13～16のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項18】 前記生成形体の乾燥が、熱風乾燥により前記生成形体中の水分の35%以上を除去する工程を含む請求項13～17のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項19】 前記生成形体の乾燥が、更にマイクロ

液乾燥及び／又は誘電乾燥より前記生成形体中の水分を除去する工程を含む請求項18に記載のハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハニカム構造体の製造方法に関する。更に詳しくは、迅速且つ低コストで、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ハニカム構造体は、薄い隔壁により蜂の巣状に複数の貫通孔が形成された構造を有するものであり、炭化ケイ素（SiC）等のセラミックス材料を用いたものは、ディーゼルエンジン等から排出されるガス中の微粒炭素を捕集、除去する排ガス浄化装置として利用されている。

【0003】 従来、ハニカム構造体の製造方法としては、セラミック材料に、メチルセルロースを主成分とするバインダーを混合した混合原料に、媒液を所定量添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を熱風乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するという方法が行われていた。

【0004】 しかしながら、この製造方法では、生成形体中の媒液成分を除去する速度が遅く、生成形体の表面と内部で乾燥速度が著しく相違するため、生成形体の表面と内部で乾燥収縮の相違による歪が生じて、乾燥成形体に亀裂が発生してしまうという問題があった。

【0005】 これに対して、生成形体を熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程とし、マイクロ波乾燥又は誘電乾燥により生成形体中の媒液の大部分を除去する方法が提案されている。この方法は、コーゼライト等の電気非伝導性セラミック材料を用いたハニカム構造体については、ハニカム構造体の全体を迅速且つ均一に乾燥することができるため、乾燥による亀裂の発生を高度に抑制することができるものである。

【0006】 しかし、この製造方法では、炭化ケイ素（SiC）等の電気伝導性セラミック材料を用いる場合には、生成形体の表面でマイクロ波等が吸収されて、マイクロ波等が達しない内部では乾燥が不十分となる。このため、マイクロ波乾燥等により生成形体中の媒液を除去する比率が高い場合（65%を超える場合）には、生成形体の表面と内部で乾燥収縮の相違による歪が生じて、乾燥後の乾燥成形体に亀裂が発生してしまい、また、生成形体の表面で著しく発熱してバインダーが燃焼してしまうことがあった。

【0007】 他方、マイクロ波乾燥等により生成形体

離水率＝（離水前のゲル重量－離水後のゲル重量）／（離水前のゲル重量）×100・・・（1）

【0015】 また、バインダーは、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメ

中の媒液を除去する比率を低くすると（65%以下の場合）、生成形体中の媒液成分を除去する速度が遅く、生成形体の表面と内部で乾燥速度の相違が生じるため、やはり生成形体の表面と内部で乾燥収縮の相違による歪が生じて、乾燥成形体に亀裂が発生してしまうことがあった。

【0008】 これに対して、所定の条件による真空乾燥又は凍結乾燥で生成形体を乾燥することにより、セラミック材料の種類によらず生成形体の表面と内部を均一に乾燥することができるハニカム構造体の製造方法が開示されている（特許第2612878号公報、特許第3015402号公報）。

【0009】 しかしながら、これらの製造方法では、均一な乾燥を行なうために、極めて長時間の乾燥及び精密な乾燥条件の制御が必要になるため、迅速な製造が困難であるとともに、製造コストが高くなるという問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、クラックを生じることなく、迅速且つ低コストでハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（特に、40%以上の離水率のヒドロキシプロピルメチルセルロース）を主成分とするバインダーを原料粉体に混合することにより、原料粉体の種類によらずに迅速且つ均一な生成形体の乾燥を行なうことができることを知見し、本発明を完成させた。

【0012】 即ち、本発明によれば、原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を、熱風乾燥を含む工程により乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される（以下、「第一の製造方法」ということがある）。

【0013】 第一の製造方法においては、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式（1）に示す離水率を40%以上としたものであることが好ましい。

【0014】

【数4】

シルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるものであっても

よい。

【0016】 また、第一の製造方法においては、混合原料が、原料粉末を68～98重量%、バインダーを2～15重量%、添加物を0～30重量%混合してなるものが好ましい。

【0017】 また、第一の製造方法においては、乾燥工程が、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥による工程を含むことが好ましく、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥による工程を含むことがより好ましい。

【0018】 また、本発明によれば、原料粉体にバインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形し

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdots (1)$$

【0021】 また、バインダーは、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるものであってもよい。

【0022】 また、第二の製造方法においては、混合原料が、原料粉末を68～98重量%、バインダーを2～15重量%、添加物を0～30重量%混合してなるものが好ましい。

【0023】 また、第二の製造方法においては、生成形体の乾燥が、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥による工程を含むことが好ましく、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥による工程を含むことがより好ましい。

【0024】 また、本発明によれば、原料粉体にバイン

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdots (1)$$

【0027】 また、バインダーは、更に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるものであってもよい。

【0028】 また、第三の製造方法においては、混合原料が、原料粉末を68～98重量%、バインダーを2～15重量%、添加物を0～30重量%混合してなるものが好ましい。

【0029】 また、第三の製造方法においては、生成形体の乾燥が、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥による工程を含むことが好ましく、更にマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥による工程を含むことがより好ましい。

【0030】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を、具体的に説明する。

【0031】 1. 第一の製造方法

本発明の第一の製造方法においては、まず、原料粉体に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とす

た生成形体を乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、原料粉体がSiCを50%以上含み、且つ、バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される（以下、「第二の製造方法」ということがある）。

【0019】 第二の製造方法においては、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)に示す離水率を40%以上としたものであることが好ましい。

【0020】

【数5】

バインダーを混合した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、該可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体を乾燥後、得られる乾燥成形体を焼成するハニカム構造体の製造方法であって、原料粉体がSiCと金属を合計で90%以上含み、且つ、バインダーが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とすることを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される（以下、「第三の製造方法」ということがある）。

【0025】 第三の製造方法においては、バインダーの主成分であるヒドロキシプロピルメチルセルロースが、下記式(1)に示す離水率を40%以上としたものであることが好ましい。

【0026】

【数6】

るバインダーを混合して混合原料を調製する。

【0032】 第一の製造方法で用いられる原料粉体は、無機酸化物、無機炭化物、無機窒化物、無機ホウ化物、半導体等のセラミックス材料の他、これらに金属等を混合したものを含むものである。

【0033】 原料粉体中に含有させるセラミックス材料としては、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、コーゼライト化原料、チタン酸アルミニウム、サイアロン、カオリン、タルクからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるもの等を挙げることができる。これらセラミックス材料は、各種結晶質（例えば、 α 結晶質、 β 結晶質）、及び非晶質のいずれからなるものでもよく、2種以上の晶系が混合するものであってもよい。

【0034】 原料粉体中に含有させる金属としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものを挙げることができ、これら金属は、1種単独で又は2種以上組み合わせ

て用いることができる。また、これら金属は、原料粉体中に、5～80重量%含有させるのが好ましく、10～60重量%含有させるのがより好ましく、20～40重量%含有させるのが特に好ましい。

【0035】 本発明で用いられるバインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするものである。これにより、特に、熱風乾燥において迅速且つ均一な乾燥を行なうことができ、電気伝導性が低いコーゼライトを原料粉体に用いる場合はもちろん、電気伝導性が高いSiC等の原料粉体を用いる場合であっても後述する乾燥工程において迅速且つ均一な乾燥を行なうことができ、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができる。

【0036】 バインダーは、ヒドロキシプロピルメチルセルロースのみからなるもの、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとその他の組成物とからなるもののいずれでもよいが、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを70重量%以上含有してなるものが好ましく、80重量%以上含有してなるものがより好ましく、90重量%以上含有してなるものが特に好ましい。70重量%未満であると、後述する熱風乾燥の際に、迅速且つ均一な乾燥を行なうことが困難になるため、得られるハニカム構造体にクラックを生じることがある。

【0037】 また、バインダーの主成分であるヒドロ

$$\text{離水率} = (\text{離水前のゲル重量} - \text{離水後のゲル重量}) / (\text{離水前のゲル重量}) \times 100 \cdots (1)$$

【0041】 離水率40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースは、例えば、メトキシ置換度を29～30重量%、ヒドロキシ置換度を9～12重量%にすることにより調製することができる。

【0042】 バインダーに含有させるその他の組成物としては、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するもの等を挙げることができる。これらその他の組成物は、1種単独又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0043】 本発明に用いられる混合原料は、必要に応じてその他の添加物を混合することができる。その他の添加物としては、例えば、結晶成長助剤、後述する媒液への分散を促進するための分散剤、気孔を形成する造孔材等を挙げることができる。結晶成長助剤としては、例えば、マグネシア、シリカ、イットリア、酸化鉄等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を挙げることができ、造孔剤としては、例えば、グラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。

【0044】 本発明に用いられる混合原料は、原料粉末を68～98重量%、バインダーを2～15重量%、添加物を0～30重量%混合してなるものが好ましく、

キシプロピルメチルセルロースは、離水率が40%以上であることが好ましい。離水率が40%未満であると、後述する熱風乾燥による迅速な乾燥が困難となり、乾燥の際に生成形体の内部と外部との乾燥収縮の相違による歪が発生して、得られるハニカム構造体にクラックを生じることがある。

【0038】 ここで、離水率とは、セルロース誘導体の乾燥し易さの指標であり、以下に示す方法により測定したものである。

【0039】 まず、メチルセルロース1重量%、評価するセルロース誘導体1重量%（総量2重量%）を含有する水溶液を調製し、このセルロース誘導体水溶液50gを密閉容器中で、90℃、1時間加熱した。この際、加熱によりゲル化したセルロース誘導体のゲルの重量を測定し、離水前のゲル重量とした。次いで、セルロース誘導体のゲルを、網が内部に配設されている別の密封容器中の網上に静置し、再び90℃、1時間加熱して、ゲルから水分を分離した。加熱により所定量の水分が分離したセルロース誘導体のゲルの重量を測定し、離水後のゲル重量とした。最後に、得られた離水前後の重量から下記に示した式（1）より離水率を求めた。

【0040】

【数7】

原料粉末を70～95重量%、バインダーを3～10重量%、添加物を0～25重量%混合してなるものがより好ましく、原料粉末を75～90重量%、バインダーを3～8重量%、添加物を0～20重量%混合してなるものが特に好ましい。原料粉体の含有率が、68%未満であると十分に焼結しないことがあり、98%を超えると成形できないことがある。また、バインダーの含有率が、2%未満であると成形できないことがあり、15%を超えると焼成でクラックが入ることがある。また、添加物の含有率が、30%を超えると焼成でクラックが入ることがある。

【0045】 本発明のハニカム構造体の製造方法では、次いで、前述した混合原料に、所定の水を添加、混練して可塑性混合物とする。

【0046】 添加する水は、混合原料100重量部に対して、10～40重量部が好ましく、15～35重量部がより好ましく、15～30重量部が特に好ましい。10重量部未満であると、原料組成物の可塑性が不十分となるため成形が困難となり、40重量部を超えると、原料組成物が流動性を有するに至り、やはり成形が困難となる。

【0047】 本発明のハニカム構造体の製造方法では、次いで前述の可塑性混合物を、成形してハニカム状の生成形体とする。

【0048】 成形方法について特に制限はないが、量

産性の点で、押出し成形が好ましい。具体的には、例えば、真空土練機で、シリンダー状に成形した後、ラム式押出し成形機でハニカム状に成形すること等を挙げることができる。

【0049】 本発明のハニカム構造体の製造方法では、次いで、熱風乾燥を含む工程、好ましくは、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程により生成形体を乾燥する。本発明では、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを用いているため、熱風乾燥を含む工程（特に、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程）の場合であっても、迅速且つ均一な乾燥を行なうことができ、迅速且つ低コストでクラックのないハニカム構造体を製造することができる。

【0050】 乾燥工程は、この他に、例えば、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の工程を含むものであってもよい。中でも、より迅速な乾燥を行なう点からマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥を含むことが好ましい。

【0051】 本発明のハニカム構造体の製造方法は、最後に、上述の乾燥工程で得られた乾燥成形体を焼成する。焼成方法については特に制限はなく、通常の方法で行なうことができる。

【0052】 2. 第二の製造方法

本発明の第二の製造方法においては、まず、炭化ケイ素（SiC）を50重量%以上含む原料粉体に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを混合して混合原料を調製する。これにより、機械的強度が極めて高い一方で電気伝導性が高くマイクロ波乾燥及び誘電乾燥が困難な炭化ケイ素（SiC）を50重量%以上含む原料粉体を用いてハニカム構造体を製造する場合であっても、後述する生成形体の乾燥を迅速且つ均一に行なうことができる。

【0053】 第二の製造方法で用いられる原料粉体は、炭化ケイ素（SiC）の他、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、コーゼライト化原料、チタン酸アルミニウム、サイアロン、カオリン、タルクからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるセラミックス材料を含ませることができる。また、これらセラミックス材料は、各種結晶質（例えば、 α 結晶質、 β 結晶質）、及び非晶質のいずれからなるものでもよく、2種以上の晶系が混合するものであってもよい。

【0054】 第二の製造方法に用いられるバインダーは、第一の製造方法で説明したのと同様であるが、電気伝導性が高い原料粉体を用いるため、離水率が40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とす

るのが好ましい。

【0055】 本発明の第二の製造方法では、次いで、上述した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体とする。これら可塑性混合物の調製方法、成形方法は、第一の製造方法と同様である。

【0056】 本発明の第二の製造方法では、次いで、生成形体を乾燥する。

【0057】 生成形体の乾燥は、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の工程を含むもので行なうことができる。中でも、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程が好ましく、より迅速な乾燥を行なう点からマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥を更に含むことがより好ましい。

【0058】 本発明の第二の製造方法では、最後に、上述の乾燥工程で得られた乾燥成形体を焼成する。焼成方法については、第一の製造方法と同様である。

【0059】 3. 第三の製造方法

本発明の第三の製造方法においては、まず、原料粉体がSiCと金属を合計で90%以上含む原料粉体に、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするバインダーを混合して混合原料を調製する。これにより、電気伝導性が特に高くマイクロ波乾燥及び誘電乾燥が困難なSiCと金属とを合計で90%以上含む原料粉体を用いてハニカム構造体を製造する場合であっても、後述する熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥等の各種乾燥を迅速且つ均一に行なうことができる。

【0060】 原料粉体中に含有させる金属としては、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものを挙げることができる。また、これら金属は、1種単独で又は2種以上組み合わせで用いることができる。また、これら金属は、原料粉体中に、5～80重量%含有させるのが好ましく、10～60重量%含有させるのがより好ましく、20～40重量%含有させるのが特に好ましい。

【0061】 第三の製造方法で用いられる原料粉体では、SiCと金属の他、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ムライト、コーゼライト化原料、チタン酸アルミニウム、サイアロン、カオリン、タルク等からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してなるセラミックス材料を含ませることができる。これらセラミックス材料は、各種結晶質（例えば、 α 結晶質、 β 結晶質）、及び非晶質のいずれからなるものでもよく、2種以上の晶系が混合するものであってもよい。

【0062】 第三の製造方法に用いられるバインダーは、第一の製造方法で説明したのと同様であるが、電気

伝導性が特に高い原料粉体を用いるため、離水率が40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースを主成分とするのが好ましい。

【0063】 本発明の第二の製造方法では、次いで、上述した混合原料に、水を添加、混練して可塑性混合物とし、この可塑性混合物をハニカム状に成形した生成形体とする。これら可塑性混合物の調製方法、成形方法は、第一の製造方法と同様である。

【0064】 本発明の第二の製造方法では、次いで、生成形体を乾燥する。

【0065】 生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の工程を含むもので行なうことができる。中でも、生成形体中の媒液の35%以上を除去する熱風乾燥を含む工程が好ましく、より迅速な乾燥を行なう点からマイクロ波乾燥及び／又は誘電乾燥を更に含むことがより好ましい。

【0066】 本発明の第三の製造方法では、最後に、上述の乾燥工程で得られた乾燥成形体を焼成する。焼成方法については、第一の製造方法と同様である。

【0067】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明

するが、本発明はこれら実施例によって何等限定されるものではない。

【0068】 (実施例1) セラミックス原料として炭化ケイ素(SiC)300kgと、離水率37%のヒドロキシプロピルメチルセルロースからなるバインダー25kgと、界面活性剤(ラウリン酸カリウム)1.2kgとからなる混合原料と、水85kgとを、ニーダーで50分混練し、真空土練機でシリンダー状に成形した後、ラム式押出し成形機で、直径150mm、スリット幅0.3mm、セル密度47セル/cm²のハニカム状に成形した。得られた生成形体を200mmの長さで切断した後、1.6kWのマイクロ波乾燥機で15分乾燥した。その後、熱風乾燥機で約120℃、2時間乾燥して生成形体中の水分を完全に除去し、乾燥成形体を得た。

【0069】 (実施例2～18及び比較例1～6) 実施例1において、表1及び2に示す原料、及びバインダーを用いたこと、並びに表2に示す時間でマイクロ波乾燥を行なったこと以外は、実施例1と同様にして乾燥成形体を得た。

【0070】

【表1】

バインダー種	バインダー組成物	2%水溶液の20℃における粘度(mPa・s)	メキシル基(wt%)	ヒドロキシプロピル基(wt%)	離水率(%)
A	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	29000	28.1	5.7	37
B	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	4000	29.0	9.3	42
C	ヒドロキシプロピルメチルセルロース	28000	28.5	9.4	46
D	メチルセルロース	8000	28.4	—	25
E	ヒドロキシエチルセルロース	5000	—	—	ゲルにならず 測定不能
F	カルボキシルメチルセルロース	700	—	—	ゲルにならず 測定不能

【0071】

【表2】

	原料粉体	使用バインダー種	マイクロ波乾燥時間(分)	マイクロ波乾燥率(%)	熱風乾燥率(%)	乾燥クラック
実施例1	SiC	A	15	55	45	無し
実施例2	SiC	B	14	50	50	無し
実施例3	SiC	C	16	58	42	無し
実施例4	SiC:70wt%+Si3N4:30wt%	B	12	45	55	無し
実施例5	SiC:50wt%+ガラス:50wt%	A	16	65	35	無し
実施例6	SiC:70wt%+AlN:30wt%	B	14	51	49	無し
実施例7	SiC:70wt%+TiC:30wt%	C	13	48	52	無し
実施例8	SiC:70wt%+ZrC:30wt%	C	14	48	54	無し
実施例9	SiC:70wt%+B4C:30wt%	B	16	59	41	無し
実施例10	SiC:80wt%+Si:20wt%	B	19	83	37	無し
実施例11	SiC:80wt%+Si:40wt%	C	19	55	45	無し
実施例12	SiC:40wt%+Si:60wt%	C	16	47	53	無し
実施例13	SiC:80wt%+Cu:20wt%	C	18	56	44	無し
実施例14	SiC:80wt%+Al:20wt%	C	17	57	43	無し
実施例15	SiC:80wt%+Fe:20wt%	C	17	52	48	無し
実施例16	SiC:80wt%+Ni:20wt%	C	17	51	49	無し
実施例17	コーデライト化原料	C	12	53	47	無し
実施例18	アルミナ	C	10	41	59	無し
比較例1	SiC	D	15	56	44	有り
比較例2	SiC:80wt%+Si:20wt%	D	13	44	56	有り
比較例3	コーデライト化原料	D	17	78	22	無し
比較例4	コーデライト化原料	D	12	55	45	有り
比較例5	コーデライト化原料	E	13	60	40	有り
比較例6	コーデライト化原料	F	12	57	43	有り

コーデライト化原料:カオリン:48wt%+タルク:39wt%+アルミナ:13wt%

【0072】(評価方法、及び評価)

1. 評価方法

(1) マイクロ波乾燥率、熱風乾燥率

実施例1～18及び比較例1～6において、押出し成形機で、ハニカム状にした生成形体を200mmの長さで切断した時点で重量(W1)を測定し、次いで、マイクロ波乾燥機で乾燥した時点で重量(W2)を測定し、最

$$\text{マイクロ波乾燥率} = (W1 - W2) / (W1 - W3) \times 100 \cdots (2)$$

【0074】

$$\text{熱風乾燥率} = (W2 - W3) / (W1 - W3) \times 100 \cdots (3)$$

【0075】(2) クラック発生の有無

熱風乾燥機による乾燥終了後、肉眼により乾燥成形体のクラックの有無を観察した。

【0076】2. 評価

バインダーにヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いた実施例1～18では、いずれも熱風乾燥率が35%以上であるにもかかわらず、乾燥後の乾燥生形体にクラックは発生しなかった。特に、金属粉末を含有し、電気伝導性が実施例1～9より高い原料粉体を用いた実施例10～16では、離水率が40%以上のヒドロキシプロピルメチルセルロースからなるバインダーB、Cを用いたため、熱風乾燥率が35%以上であるにもかかわらず、乾燥クラックのない乾燥体を得ることができた。こ

後に、熱風乾燥機で完全に乾燥した時点で重量(W3)を測定した。得られた各重量(W1、W2、W3)から下記式(2)及び(3)によりマイクロ波乾燥率、熱風乾燥率を求めた。

【0073】

【数8】

【数9】

れに対して、バインダーにヒドロキシプロピルメチルセルロースを用いなかった比較例1～6では、セラミック原料にコーデライト化原料を用い、マイクロ波乾燥率が78%、熱風乾燥率が22%である比較例2ではクラックが発生しなかったものの熱風乾燥率が35%以上であるその他の比較例では、いずれもクラックが発生した。

【0077】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、迅速且つ低コストで、クラックのない高品質のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA02 BA05 BB06 BC20
CA01 CB06
4G030 AA47 AA61 AA63 AA64 BA34
CA10 GA09 GA14